

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-288283  
(43)Date of publication of application : 01.11.1996

(51)Int. Cl. H01L 21/316  
H01L 21/31

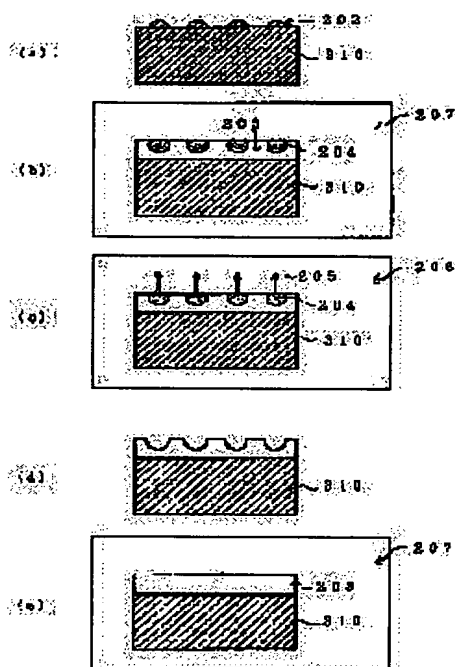
(21)Application number : 07-113669 (71)Applicant : RICOH CO LTD  
(22)Date of filing : 14.04.1995 (72)Inventor : MIURA HIROSHI  
HINO TAKESHI

### (54) METHOD AND APPARATUS FOR FORMING SILICON OXIDE FILM

#### (57) Abstract:

PURPOSE: To form a high-quality ultra-thin silicon oxide film by removing structural defects in the silicon oxide film, without introducing dissimilar atoms into the silicon oxide film.

CONSTITUTION: Initial oxidation is performed by repeatedly having a forming process for oxide films 203 by thermal oxidation continuously, and a defect removing process for removing the defects 204 in the silicon oxide films 203 in an atmosphere where the subliming rate of a silicon monoxide (SiO) is larger than the oxidizing rate.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) : 1998, 2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-288283

(43) 公開日 平成8年(1996)11月1日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/316			H 0 1 L 21/316	S
21/31			21/31	E

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-113669

(22) 出願日 平成7年(1995)4月14日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 三浦 博

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 日野 威

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

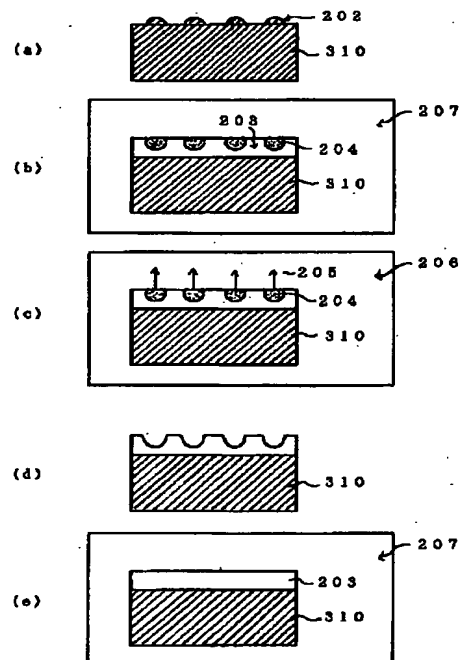
(74) 代理人 弁理士 植本 雅治

(54) 【発明の名称】 シリコン酸化膜形成方法およびシリコン酸化膜形成装置

(57) 【要約】

【目的】 異種原子をシリコン酸化膜中に導入することなしにシリコン酸化膜中の構造欠陥を除去することができ、これにより、高品質な極薄シリコン酸化膜を形成できる。

【構成】 熱酸化による酸化膜203の形成工程と、シリコンモノオキサイド(SiO)の昇華速度が酸化速度に対して大となる雰囲気中でシリコン酸化膜203中の欠陥204を除去する欠陥除去工程とを連続的に繰り返して行なって、初期酸化を行なう。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン基板表面を酸化性雰囲気中で加熱しシリコン酸化膜を形成するシリコン酸化膜形成方法において、シリコン基板表面の酸化工程と、シリコンモノオキシド(SiO)の昇華速度が酸化速度に対して大となる雰囲気中でシリコン酸化膜中の欠陥を除去する欠陥除去工程とを基本工程とし、該基本工程を繰り返してシリコン酸化膜を形成することを特徴とするシリコン酸化膜形成方法。

【請求項2】 請求項1記載のシリコン酸化膜形成方法において、前記基本工程の酸化性ガス分圧を $10^{-2}$  Torr乃至 $10^{-8}$  Torrの範囲に調整し、前記基本工程を前記ガス分圧範囲の少なくとも2点の酸化性ガス分圧を交互に形成した雰囲気中で行なうことを特徴とするシリコン酸化膜形成方法。

【請求項3】 請求項1記載のシリコン酸化膜形成方法において、前記基本工程の酸化温度を $700^{\circ}\text{C}$ 乃至 $1300^{\circ}\text{C}$ の範囲内に調整し、前記基本工程を前記酸化温度範囲の少なくとも2点の酸化温度を交互に形成した雰囲気中、かつ少なくとも2点の酸化温度のうち高温の酸化温度での酸化性ガス分圧を低温の酸化温度での酸化性ガス分圧よりも小さい雰囲気で行なうことを特徴とするシリコン酸化膜形成方法。

【請求項4】 請求項1記載のシリコン酸化膜形成方法において、前記基本工程は2つの酸化条件を交互に形成するものとなっており、この2つの酸化条件のうち、酸化性ガス分圧が小さいか、もしくは酸化温度が高い条件の場合に、シリコン酸化膜表面にSi原子を少なくとも単原子層以上に堆積することを特徴とするシリコン酸化膜形成方法。

【請求項5】 シリコン基板を加熱する基板加熱装置と、真空排気を行なう排気装置と、酸化性ガス、不活性ガスを供給するガス供給装置と、シリコン基板にSiを蒸着するSi薄膜蒸着装置と、全体の動作タイミングを制御するタイミング制御装置とを有し、前記基板加熱装置は基板への加熱量を周期的に調整可能であり、前記排気装置は超高真空排気が可能でかつ排気速度を周期的に調整可能であり、前記ガス供給装置は酸化性ガス、不活性ガスのガス供給量を周期的に調整可能であり、前記Si薄膜蒸着装置はSiの供給量を周期的に調整可能であることを特徴とするシリコン酸化膜形成装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置のゲート絶縁膜もしくはキャパシタ絶縁膜に用いられるシリコン酸化膜形成方法およびシリコン酸化膜形成装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体装置を構成するゲート酸化膜には、Si(シリコン)基板を熱酸化して形成するシリコン酸化膜(SiO<sub>2</sub>)が通常使用されており、MOS構造素

子の微細化、高集積化に伴って、このシリコン酸化膜の薄膜化が要求されている。例えば、 $0.35\mu\text{m}$ プロセス技術の64MDRAMでは $100\text{\AA}$ の膜厚の酸化膜が使用され、 $0.25\mu\text{m}$ プロセス技術の256MDRAMでは $80\text{\AA}$ の膜厚の酸化膜が使用される。また、高性能化を目指すCMOSロジックでは、DRAMよりも1世代早い薄膜化が要求され、 $0.25\mu\text{m}$ プロセス技術のCMOSロジックでは $60\text{\AA}$ の膜厚の酸化膜が使用される。

【0003】ところで、このような極薄のシリコン酸化膜では、膜中に存在するある種の欠陥(構造欠陥)の影響が無視できなくなり、このために、従来の厚い酸化膜では見られなかった問題が発生し、素子の信頼性を確保することが困難になっている。

【0004】まず最初に、酸化膜シリコン中の構造欠陥について説明する。シリコン酸化膜は、Si-O<sub>4</sub>正四面体構造(テトラヘドラ)の短距離秩序を持つアモルファス構造となっている。この場合、構造欠陥とは、この短距離秩序が破壊され、四面体構造からズレた部分を指している。この部分では、架橋酸素原子の化学結合が切断され、シリコンダングリングボンドや、Si-Si、Si-O-H結合等の不完全な結合が存在する。このような構造欠陥の生成原因は明らかではないが、酸化前のSi基板表面の状態が影響していると指摘されている。バルクシリコンは非常に高品質な単結晶であるが、その表面には多くの制御できない要因(表面欠陥)が存在している。例えば、極微細な凹凸、自然酸化膜、表面に吸着した不純物(水分、重金属、炭化物、パーティクル、薬品残さ、可動イオン)が挙げられる。基板表面の状態を完璧に仕上げることは不可能であり、各種化学薬品による前処理後にも表面欠陥は残留する。酸化により、このような表面欠陥が膜中に取り込まれ構造欠陥が形成されると考えられる。この種の不安定な結合は高電界ストレス印加により分断される。その結果生成されたダングリングボンドは電子のトラップサイトとなり、特性の経時変化を引き起こし信頼性を低下させる。

【0005】以上のことから、信頼性に優れた極薄酸化膜を得るには、シリコン酸化膜の構造を原子レベルで制御する必要があり、このような目的を達成するためにいくつかの方法が提案されている。

【0006】例えば、特開平6-45320号、特開平5-315318号、特開平3-257828号には、シリコン酸化膜中に窒素原子を導入する方法が提案されている。すなわち、特開平6-45320号には、励起状態の窒素を酸化雰囲気中に添加し酸化膜中に導入する方法が提案され、また、特開平5-315318号には、酸化前のシリコン基板表面にイオン注入法により窒素原子を注入しその表面を酸化して酸化膜中に窒素原子を導入する方法が提案され、また、特開平3-257828号には、シリコン基板を熱酸化後に窒素雰囲気中で

熱処理し膜中に窒素原子を導入する方法が提案されている。これらの方法は酸素原子と窒素原子を置換し、より安定な結合状態にすることを目的にしている。

【0007】また、特開平6-85278号、特開平6-13372号、特開平5-74762号には、酸化膜中にフッ素もしくは塩素原子を導入する方法が提案されている。これらの方法は、シリコンと結合力が強いフッ素もしくは塩素原子でシリコンダングリングボンドを終端することを意図している。

【0008】このように、従来では、シリコン及び酸素以外のチッ素、塩素、フッ素等原子(以下、異種原子と称す)を酸化膜中に導入して、ダングリングボンド等のシリコン未結合手を終端したり、より安定な結合状態を形成することで、構造欠陥の特性への影響を緩和するようにしている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、高品質な極薄シリコン酸化膜を形成するための上述した従来の各方法には以下の問題がある。

【0010】(問題1)すなわち、構造欠陥は二次元的に均一に存在するのではなく、離散的に存在すると考えられ、従って、欠陥部分に選択的に異種原子を導入することで最も効果が現れるが、上述した従来の方法では、欠陥が存在しない酸化膜中にもチッ素、塩素、フッ素等の異種原子が導入されてしまい、これらの異種原子が格子間等に導入された場合には新たなトラップサイトになりうる。また、イオン注入で異種原子を導入する場合には、注入による二次的な欠陥も酸化膜中に導入されてしまう。これらの欠陥もしくは格子間原子を外方拡散で除去するためには高温熱処理が必要になり、プロセス温度の低温化を妨げるという問題がある。

【0011】(問題2)また、上述した従来の方法では、酸化膜中のみに選択的に異種原子を導入することは不可能であり、異種原子は界面付近のシリコン中にも同時に導入される。MOS構造素子では、酸化膜直下がチャネル部分になるので、上述した従来の方法で酸化膜構造を改善してMOS構造素子を形成した場合には、チャネル部分にもチッ素、塩素、フッ素等の異種原子が含まれてしまう。MOS構造素子では、チャネル部分にはキャリアの錯乱源となるような原子が極力存在しないことが望まれるが、上述した従来の方法で酸化膜を形成したMOS構造素子では、チャネル部分にも異種原子が含まれてしまい、これらの異種原子は、チャネル部分を移動するキャリアの障害となり、チャネルでのキャリア移動度を低下される要因になる。

【0012】(問題3)また、上述した従来の方法では、酸化後の熱処理、イオン注入等の方法で酸化膜中に導入される異種原子のウェハー内での濃度分布、パッチ間での再現性を確保することが困難であり、このために、素子特性のバラツキが発生するという問題もある。

【0013】以上のように、従来では、シリコン酸化膜の構造を改善するために、異種原子を導入する各種の方法が提案されているが、これらの方法では、酸化膜中の欠陥部分以外にも異種原子が導入されてしまい、上述のような多くの問題が生じてしまう。従って、異種原子を酸化膜中に導入することなしに酸化膜中の構造欠陥を除去する方法が望まれる。

【0014】本発明は、異種原子をシリコン酸化膜中に導入することなしにシリコン酸化膜中の構造欠陥を除去することができ、これにより、高品質な極薄シリコン酸化膜を形成することの可能なシリコン酸化膜形成方法およびシリコン酸化膜形成装置を提供することを目的としている。

【0015】

【課題を解決するための手段および作用】前述のように、シリコン酸化膜中の構造欠陥の発生原因の多くは酸化前のシリコン基板表面に存在する。従って、高品質なシリコン酸化膜を形成するには、特に酸化の初期の過程に注意しなければならない。本発明は、従来のシリコン酸化膜形成方法に対して、この初期酸化過程を改良したものである。

【0016】ここで、初期酸化過程とは、酸化膜厚がおよそ50Å以下の領域を指している。本発明による酸化プロセスは、この初期酸化過程において、熱酸化法によりシリコン酸化膜を形成する工程とシリコン酸化膜中に形成された構造欠陥部分を選択的に除去する工程とを基本工程とし、この基本工程を複数回繰り返して極薄酸化膜を形成し、その後、例えば、通常の熱酸化法により所望の膜厚のシリコン酸化膜を形成するものである。この方法によれば、従来方法とは異なり、異種原子を導入せずに構造欠陥が存在しないシリコン酸化膜を形成することができる。

【0017】以下に、本発明におけるシリコン酸化膜の形成方法と構造欠陥の除去方法について説明する。通常の熱酸化は、大気圧付近の酸化性雰囲気中で行なうが、本発明の方法では、酸化性ガス分圧が低い雰囲気中で熱酸化を行なうようにしている。特に酸化性雰囲気が高真空領域である場合には、シリコン表面のエッチングと酸化は酸化条件に非常に敏感である。

【0018】図1はこの様子を表わしたものである。図1において、横軸は酸化温度を示し、縦軸は雰囲気中の酸化性ガス分圧を示している。図中、斜線部分102はシリコン表面のエッチングが起こる領域であり、その他の部分101はシリコン表面が酸化する領域である。つまり、酸化条件の酸化温度が一定の場合は、酸化性ガス分圧を調整することで、矢印Aで示すように、表面のエッチングと酸化とを制御することができる。また、酸化性ガス分圧が一定の場合は、酸化温度を調整することで、矢印Bで示すように、表面のエッチングと酸化とを制御することができる。

【0019】ここで、Si表面のエッチングは、酸化性ガスとSiとが反応し生成されたシリコンモノオキシド(Si-O)が気相中に昇華することで起きる。このプロセスは、シリコン基板上に薄膜を結晶成長する際の表面清浄化に用いられている。

【0020】ところで、前述したように、シリコン酸化膜中の構造欠陥は、SiO<sub>2</sub>よりも酸化数が少ないSi-O<sub>x</sub>やSi-Si結合であり、この種の欠陥はウェハー面内で離散的に分布していると考えられる。本願発明者は、このようなシリコン酸化膜中の欠陥の構造に着目した。Si-O<sub>x</sub>やSi-Si等の不完全な結合部分は、正四面体構造を有する部分と比較して、よりSi-O結合に遷移しやすい状態にある。従って、構造欠陥を含むシリコン酸化膜を上記Si-Oの昇華が起こる条件に曝した場合、結合が不完全な部分つまり構造欠陥部分が最初に昇華する。なお、この状態をその後も維持すると、シリコン基板全域のシリコン酸化膜が昇華してしまう。従って、処理条件(処理時間)を適当に設定することによって、シリコン酸化膜内の構造欠陥部分のみの選択除去が可能になる。

【0021】本発明では、上記構造欠陥除去方法を熱酸化法に取り入れたものであり、熱酸化による酸化膜形成工程と、シリコンモノオキシド(SiO)の昇華速度が酸化速度に対して大となる雰囲気中でシリコン酸化膜中の欠陥を除去する欠陥除去工程とを連続的に繰り返し行なって、初期酸化を行なう。

【0022】図2は本発明のこの方法の概要を示す図である。図2(a)に示すように、一般に、シリコン基板310の表面には、各種薬品による前処理では完全に除去できない表面欠陥202が存在する。この状態のシリコン基板表面を、図2(b)に示すように、酸化を生じさせる雰囲気207を形成して酸化すると、シリコン酸化膜203中には構造欠陥204が含まれる。

【0023】本発明では、この状態で酸化を中断し、図2(c)に示すように、Si-Oの昇華が起こる雰囲気206を形成することで、構造欠陥204を除去する。すなわち、この欠陥除去工程で、シリコン酸化膜中の構造欠陥部分204が符号205で示すようにSi-Oの状態では昇華して除去され、図2(d)に示すような状態となる。なお、以下では、図2(b)に示すような酸化工程と図2(c)、(d)に示すような欠陥除去工程との2つの工程を合わせて基本工程と呼び、以後、この基本工程を繰り返して、シリコン酸化膜を形成する。

【0024】すなわち、その後、再び、図2(e)に示すように、酸化を生じさせる雰囲気207を形成する。この酸化工程では、前記図2(c)、(d)の工程で構造欠陥を除去した部分も含めて酸化が生じ、シリコン酸化膜203が形成され、このシリコン酸化膜203に対して、図2(c)、(d)と同様の欠陥除去工程を施すというように、基本工程を繰り返して行なうことで、最終的には構造

欠陥が存在しないシリコン酸化膜を形成することができる。このような基本工程の繰り返しによるシリコン酸化膜の形成は、10~50Åのシリコン酸化膜が形成されるまでなされ、その後の酸化は、通常の雰囲気中で形成しても良いし、あるいは、この基本工程を繰り返し継続して形成しても良い。

【0025】なお、上記基本工程において、酸化工程とSi-Oの昇華による酸化膜中の欠陥除去工程とは、以下の条件の調整で達成できる。

10 【0026】まず、酸化温度を一定として酸化する場合には、図1に矢印Aで示したように、酸化雰囲気を形成するガスの分圧を調整する。ガス分圧が高い場合には酸化が起こり易く、低い場合には欠陥除去が起こり易い。また、酸化雰囲気を形成するガス分圧を一定として酸化する場合には、図1に矢印Bで示したように、酸化温度を調整することで酸化と欠陥除去とを制御することができる。すなわち、分圧が一定の場合には、酸化温度が高いときにSi-Oの状態での昇華がより起こりやすく、酸化温度が低い場合に酸化がより起こり易い。

20 【0027】なお、酸化雰囲気を形成する酸化性ガスとしては、酸素(O<sub>2</sub>)、水蒸気(H<sub>2</sub>O)、オゾン(O<sub>3</sub>)等のガスが使用できる。これらの酸化性ガスは単独で使用しても良いし、アルゴン(Ar)、窒素(N<sub>2</sub>)、ヘリウム(He)等の不活性ガスで希釈して使用しても良い。また、酸化時のガス分圧は、760 Torr(大気圧)~10<sup>-7</sup> Torrの範囲で調整するのが好ましい。また、酸化温度は、500~1200℃の範囲とするのが好ましい。また、欠陥の除去工程は、10<sup>-2</sup> Torr~10<sup>-10</sup> Torr分圧下の上記不活性ガス雰囲気もしくは真空雰囲気で行なうのが良い。雰囲気中に酸化性ガスが存在する場合には、その分圧を10<sup>-4</sup> Torr~10<sup>-8</sup> Torrの範囲に調整する。この時の処理温度は700~1300℃の範囲とするのが良い。

30 【0028】さらに、欠陥除去の工程で(すなわち、交互に形成される2つの酸化条件のうち、酸化性ガス分圧が小さいか、あるいは、酸化温度が高い条件の場合に)、Si原子をシリコン基板表面に供給することで、Si-Oの昇華がより進行しやすくなる。これは、活性なSi原子とシリコン酸化膜中の酸素とが結合することで、Si-Oへの遷移が起こりやすくなるためである。ここで、Siの成膜は、電子ビーム(EB)蒸着法、抵抗加熱蒸着法、気相成長法(CVD法)等の手法で、酸化と同一真空室内にて行なう。Si原子の供給量は、例えば、シリコン酸化膜表面にSi原子が少なくとも単原子層以上に堆積するように、より具体的には、Siの膜厚が1ML~10MLとなるように設定する。その後、シリコン酸化膜上に堆積したSiも含めて酸化する。これらの工程を繰り返し、シリコン酸化膜を形成することで、構造欠陥の極めて少ない高品質のシリコン酸化膜が得られる。

【0029】換言すれば、本発明のシリコン酸化膜形成方法では、シリコン基板表面を酸化性雰囲気中で加熱しシリコン酸化膜を形成するシリコン酸化膜形成方法において、シリコン基板表面の酸化工程と、シリコンモノオキサイド(SiO)の昇華速度が酸化速度に対して大となる雰囲気中でシリコン酸化膜中の欠陥を除去する欠陥除去工程とを基本工程とし、該基本工程を繰り返してシリコン酸化膜を形成することを特徴としている。

【0030】ここで、前記基本工程は、酸化性ガス分圧を $10^{-2}$  Torr乃至 $10^{-8}$  Torrの範囲に調整し、前記基本工程を前記ガス分圧範囲の少なくとも2点の酸化性ガス分圧を交互に形成した雰囲気中で行なうことができる。

【0031】あるいは、前記基本工程の酸化温度を $70^{\circ}\text{C}$ 乃至 $1300^{\circ}\text{C}$ の範囲内に調整し、前記基本工程を前記酸化温度範囲の少なくとも2点の酸化温度を交互に形成した雰囲気中で、かつ少なくとも2点の酸化温度のうち高温の酸化温度での酸化性ガス分圧を低温の酸化温度での酸化性ガス分圧よりも小さい雰囲気中で行なうことができる。

【0032】あるいは、前記基本工程は、2つの酸化条件を交互に形成するものとなっており、この2つの酸化条件のうち、酸化性ガス分圧が小さいか、もしくは酸化温度が高い条件の場合に、シリコン酸化膜表面にSi原子を少なくとも単原子層以上に堆積するようになっている。

#### 【0033】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

【0034】図3は本発明に係るシリコン酸化膜形成装置の構成例を示す図である。このシリコン酸化膜形成装置は、試料導入室301と、初期酸化室302と、酸化室303との3つの室で構成され、各室301、302、303は、ゲートバルブ304、305で仕切られている。

【0035】また、各室301、302、303は、個別の真空排気が可能である。すなわち、酸化室303では大気圧から $10^{-2}$  Torrの低真空の減圧状態での酸化が可能であり、初期酸化室302では $10^{-2}$  Torr $\sim 10^{-7}$  Torrの高真空域での酸化が可能である。

【0036】また、基板搬送機構(図示せず)により基板310を大気に曝すことなく各室301、302、303間で搬送経路TRに沿って移動させることができる。

【0037】また、酸化室303は一般的なRTP装置として構成されているが、初期酸化室302は、排気系306によって超高真空排気が可能に構成され、また、初期酸化室302内には、基板加熱系307と、Si成膜装置(例えば電子ビーム蒸着装置)309とが設けられている。ここで、基板加熱系307は、例えば赤外線ランプにより基板310の裏面と表面とを独立に加熱制御

できるよう構成されている。なお、裏面加熱は主にパイアス加熱用を使用し、表面加熱は急速昇温用を使用することができる。また、Si成膜装置309に電子ビーム蒸着装置を用いる場合、その供給のタイミングはシャッターの開閉で制御できる。

【0038】また、このシリコン酸化膜形成装置には、不活性ガス供給源311と、酸化性ガス供給源312とが設けられており、不活性ガス供給源311からの不活性ガスは、バルブ313、314により、初期酸化室302、酸化室303への供給がそれぞれ制御されるようになっている。また、酸化性ガス供給源312からの酸化性ガスは、バルブ315、316により、初期酸化室302、酸化室303への供給がそれぞれ制御されるようになっている。

【0039】また、基板310の加熱制御および不活性ガス、酸化性ガス、Si原料の供給タイミング制御は、例えばプロセスなどを用いたタイミング制御装置(図示せず)により一括して行なうことができる(各条件のプログラム制御が可能である)。

【0040】換言すれば、本実施例のシリコン酸化膜形成装置は、基板加熱装置307と、排気装置306と、ガス供給装置311、312と、Si薄膜蒸着装置309と、タイミング制御装置とを有し、基板加熱装置307は、基板への加熱量を周期的に調整可能であり、また、排気装置306は、超高真空排気が可能でかつ排気速度を周期的に調整可能であり、また、ガス供給装置311、312は不活性ガス、酸化性ガスのガス供給量を周期的に調整可能であり、また、Si薄膜蒸着装置309は、Siの供給量を周期的に調整可能となっている。

【0041】このようなシリコン酸化膜形成装置により、前述したような仕方で、構造欠陥の極めて少ないシリコン酸化膜を形成することができる。以下に、図3のシリコン酸化膜形成装置を用いたシリコン酸化膜形成方法の実施例を詳述する。

【0042】(実施例1) 実施例1では、まず、化学薬品及び純水で十分に洗浄したSi基板310を、図3に示す試料導入室301に挿入し、各室301、302、303を真空排気した。真空排気により各室301、302、303の背圧が十分に低下したことを確認した後、初期酸化室302にSi基板310を搬送した。初期酸化室302にSi基板310をセット後、まず最初に、基板加熱系307によるサーマルエッチングでSi基板表面の自然酸化膜を除去した。自然酸化膜の除去は、背圧 $10^{-9}$  Torr、基板温度 $1000^{\circ}\text{C}$ の熱処理条件で、約10分間行なった。自然酸化膜除去後の表面の再酸化を抑制するために、雰囲気中の水分圧が非常に少ない雰囲気中で上記処理を行なった。

【0043】しかる後、図4のプロセスシーケンスによりシリコン酸化膜を形成した。なお、図4のプロセスシーケンスにおいて、酸化温度は $1000^{\circ}\text{C}$ と一定にし

た。また、酸化プロセスは、不活性ガス供給源311からの不活性ガスとしてArガスを用い、また、酸化性ガス供給源312からの酸化性ガスとしてO<sub>2</sub>ガスを用いて行なった。ここで、Arガスは、不活性ガス供給源311からのArガスの供給量をバルブ313、314により制御することで、室302、303の背圧を制御するためと、酸化性ガス及び欠陥除去雰囲気ガスのガス置換を行なうために使用する。また、初期酸化室302から酸化室303への基板搬送の際の圧力調整にも使用することができる。

【0044】図4のプロセスシーケンスを参照すると、まず最初に、初期酸化室302を真空排気し、次いで、バルブ313を開にして不活性ガス供給源311からのArガスを初期酸化室302内に導入し、初期酸化室302内の真空度を10<sup>-5</sup>Torrに調整する。真空度が安定したら、バルブ313を閉にしてArガスの供給を停止する。次いで、バルブ315を開にして酸化性ガス供給源312からの酸素ガスを初期酸化室302内に導入し、酸素ガスの流量を調整して全圧が10<sup>-3</sup>Torrになるようにする。この雰囲気を時間t<sub>1</sub>維持し、Si基板310にシリコン酸化膜を形成する。次に、バルブ315を閉にし酸素ガスの供給を停止する。次いで、バルブ313を開にしてArガスを初期酸化室302内に導入し、初期酸化室302内をAr雰囲気ガス置換する。この状態を時間t<sub>2</sub>維持し、初期酸化室302内の全圧が10<sup>-5</sup>Torrとなったことを確認した後に、バルブ313を閉じ、排気系306により初期酸化室302内を超高真空排気して10<sup>-8</sup>Torr台の超高真空雰囲気を形成する。この超高真空雰囲気を、時間t<sub>3</sub>維持することにより、シリコン酸化膜中の欠陥を昇華で気相中に除去することができる。

【0045】このような酸化膜形成工程と雰囲気置換工程と欠陥除去工程とを繰り返し行ない、20Åの膜厚のシリコン酸化膜を形成した。ここで、シリコン酸化膜の膜厚は、以下で説明するX線光電子分析法(XPS)によるSi-2p光電子スペクトル中のシリコン基板からのピークとシリコン酸化膜からのピークとの強度比から求めた。

【0046】図4のプロセスシーケンスにより上記のように形成されたシリコン酸化膜の品質は、X線光電子分析法(XPS)によるこのシリコン酸化膜のSi-2p光電子スペクトルの状態から評価できる。まず最初にSi-2pスペクトルについて説明する。図5は従来のRTP装置で形成したシリコン酸化膜のSi-2pスペクトルを示す図である。図5で用いたシリコン酸化膜は、大気圧の酸素雰囲気中において1000℃の温度で30秒間、シリコンを熱処理して50Åの膜厚に形成されたものである。図5のスペクトルにおいて、高エネルギー側のピーク501はシリコン酸化膜からの信号であり、低エネルギー側のピーク502はSi基板からの信号であ

る。前述のように、通常方法で形成したシリコン酸化膜中には、酸化が不十分である構造欠陥が存在している。シリコン酸化膜をXPSで分析した場合には、このような不安定な結合状態がSi-2pスペクトルのサブオキサイドスペクトルとして検出できる。図5のSi-2pスペクトルの例では、シリコン酸化膜からのピーク501とシリコン基板からのピーク502との間に小さなピーク503が見られ、このピーク503がサブオキサイドからの信号に対応する。このスペクトル(ピーク503の部分)の積分強度は、シリコン酸化膜中の構造欠陥の量に対応し、従って、従来方法により形成したシリコン酸化膜のサブオキサイドスペクトルの積分強度と実施例1の方法(図4のプロセスシーケンス)により形成したシリコン酸化膜のサブオキサイドスペクトルの積分強度との強度比を求めることにより、従来方法での酸化膜質と実施例1の方法での酸化膜質とを比較できる。

【0047】図6は従来方法によるシリコン酸化膜のサブオキサイドスペクトルの積分強度と実施例1の方法で形成したシリコン酸化膜のサブオキサイドスペクトルの積分強度との強度比(実施例1の方法/従来方法)の測定結果を示す図である。なお、図6において、横軸は図4に示す欠陥除去工程の時間(t<sub>3</sub>)を表わしている。図6から、欠陥除去工程の時間t<sub>3</sub>の増加に伴って、サブオキサイドスペクトルの積分強度比が低下し、従って、構造欠陥の量が低減することが分かる。

【0048】このように、図6の結果から、実施例1の方法により形成したシリコン酸化膜中には、Si-2pスペクトルにサブオキサイドとして検出される構造欠陥の量が、従来方法のシリコン酸化膜よりも少ないことが分かる。

【0049】(実施例2)実施例1では、酸化温度を一定にし、雰囲気中の酸素分圧を調整することにより欠陥除去を行なったが、実施例2では、主に、酸化温度を調整して欠陥除去を行なった。

【0050】実施例2においても、まず、実施例1と同様に、化学薬品及び純水で十分に洗浄したSi基板310を、図3に示す試料導入室301に挿入し、各室301、302、303を真空排気した。真空排気により各室301、302、303の背圧が十分に低下したことを確認した後、初期酸化室302にSi基板310を搬送した。初期酸化室302にSi基板310をセット後、まず最初に、基板加熱系307によるサーマルエッチングでSi基板表面の自然酸化膜を除去した。自然酸化膜の除去は、背圧10<sup>-9</sup>Torr、基板温度1000℃の熱処理条件で、約10分間行なった。自然酸化膜除去後の表面の再酸化を抑制するために、雰囲気中の水分圧が非常に少ない雰囲気で上記処理を行なった。

【0051】しかる後、実施例2では、図7のプロセスシーケンスによりシリコン酸化膜を形成した。図7のプロセスシーケンスを参照すると、まず最初に、初期酸化

室302を真空排気し、次いで、基板温度の昇温過程での酸化を抑制するためバルブ313を開にして不活性ガス供給源311からのArガスを初期酸化室302内に導入し、初期酸化室302内に1 TorrのArガス雰囲気形成した。この雰囲気中で基板加熱系307により基板310の裏面を加熱し、基板温度を850℃に設定する。基板温度を850℃に設定した後、バルブ313を閉にしてArガスの供給を停止し、次いで、バルブ315を開にして酸素ガスを初期酸化室302内に導入し、酸化を開始した。ここで、酸化中の雰囲気圧力は10<sup>-3</sup> Torrとし、この雰囲気を時間t<sub>1</sub>'維持し、Si基板310にシリコン酸化膜を形成した。一定時間t<sub>1</sub>'酸化した後、基板加熱系307により基板310の表面を加熱し、基板温度を1000℃に上げた。この昇温と合わせて、酸素の供給量を制御し酸化雰囲気を10<sup>-5</sup> Torrとした。この雰囲気を時間t<sub>2</sub>'維持して、この雰囲気下でシリコン酸化膜中の欠陥部分を昇華により気相中に除去することができる。このような酸化膜形成工程と欠陥除去工程とを繰り返し行ない、膜厚20 Åのシリコン酸化膜を形成した。なお、図7の例では、2回目以後の酸化膜形成工程の処理時間t<sub>3</sub>'は、1回目の酸化膜形成工程の処理時間t<sub>1</sub>'と異なったものとなっている。このようにして、20 Åの酸化膜を形成した後、Arガスを導入し、初期酸化室302内に1 TorrのAr雰囲気を形成した。

【0052】この状態で、同様に1 TorrのAr雰囲気を形成した酸化室303に基板310を搬送した。基板310を酸化室303に搬送した後、酸化室303内の基板310をAr雰囲気中で昇温し1000℃に基板温度を設定した。その後、酸化室303へのArガスの供給を停止し、酸化室303に酸素ガスを導入し大気圧の酸素雰囲気を形成して、基板310の酸化を開始した。この雰囲気中で30秒間処理し酸化膜厚を70 Åとした。なお、このときのシリコン酸化膜の膜厚は酸化直後にエリブソメトリーにより測定したものである。

【0053】このようにして、実施例2の方法で欠陥除去工程の時間t<sub>2</sub>'を所定のものにして形成したシリコン酸化膜の特性を初期耐圧により評価した。図8はこの評価結果を示す図である。なお、図8において、縦軸は耐圧が8 MV/cm以上の良品率を表し、横軸は酸化過程における欠陥除去時間(図7のシーケンスのt<sub>2</sub>')を表している。図8からわかるように、欠陥除去時間t<sub>2</sub>'を増加させるに伴って、耐圧良品率は明らかに増加し、実施例2の方法で酸化膜を形成すれば、酸化膜の耐圧特性を向上させることができる。

【0054】(実施例3) 上述した実施例1、実施例2では、初期酸化室302において酸化工程と欠陥除去工程とを繰り返し行なって酸化膜を形成したが、実施例3では、この繰り返し工程においてさらに、Si成膜装置(電子ビーム蒸着装置)309による基板表面へのSiの

供給工程を有している。ここで、Siの供給のタイミングはシャッターの開閉で制御できる。

【0055】具体的に、実施例3では、先ず、実施例1と同様に初期酸化室302において、Si基板310の表面の自然酸化膜を除去した後、図9のプロセスシーケンスによりシリコン酸化膜を形成した。なお、シリコン酸化膜の形成手法は、実施例1と同様に、プロセス温度を1000℃と一定に行なった。実施例1の方法と異なる点は、超高真空を形成してシリコン酸化膜中の構造欠陥を除去する工程で、さらに、Si成膜装置(電子ビーム蒸着装置)309により基板表面にSiを蒸着させることである。図9を図4と比べればわかるように、実施例3の方法では、酸化工程(時間t<sub>1</sub>)を行ない、次いで、雰囲気置換工程(時間t<sub>2</sub>)を行なった後の欠陥除去工程(時間t<sub>3</sub>)において、基板表面に10 MLに相当する量のSiを成膜した。成膜時の背圧は10<sup>-8</sup> Torrとした。その後、Siの蒸着を停止し、再び酸素ガスを導入し10<sup>-3</sup> Torrの酸素雰囲気を形成し、この雰囲気を時間t<sub>1</sub>保持して酸化膜を形成する。実施例3では、初期酸化室302において、このようなプロセスを繰り返し行ない、20 Åの膜厚のシリコン酸化膜を形成した。形成したシリコン酸化膜の膜質を、実施例1の場合と同様にXPS分析で評価した。この結果を、実施例1の結果と比較するため図6に示した。実施例3の方法によっても実施例1の場合と同様に、Si-2pスペクトル中のサブオキサイドの積分強度が減少した。さらに、図6から、実施例3の方法では、実施例1の方法と比べて、欠陥除去工程の処理時間t<sub>3</sub>を短くしても、欠陥を除去することができた。これは、実施例3の方法の場合には、シリコン酸化膜表面に堆積した活性なSiとシリコン酸化膜との反応が起こり、実施例1の方法と比較してSi-Oがより形成され易くなるためであると考えられる。このことから、実施例3の方法では、実施例1の方法よりも、さらに短い処理時間で、より高品質のシリコン酸化膜を形成することができる。

#### 【0056】

【発明の効果】以上に説明したように、請求項1乃至請求項4記載の発明によれば、シリコン酸化膜の初期形成過程において、熱酸化法により酸化膜を形成する工程と、酸化膜中に形成された構造欠陥部分を選択的に除去する工程とを繰り返し行なって極薄酸化膜を形成するようにしているので、異種原子を酸化膜中に導入することなしに酸化膜中の構造欠陥を除去することができ、高品質の極薄シリコン酸化膜を形成することができる。

【0057】また、請求項5記載の発明では、シリコン基板を加熱する基板加熱装置と、真空排気を行なう排気装置と、酸化性ガス、不活性ガスを供給するガス供給装置と、シリコン基板にSiを蒸着するSi薄膜蒸着装置と、全体の動作タイミングを制御するタイミング制御装置とを有し、基板加熱装置は基板への加熱量を周期的に



調整可能であり、排気装置は超高真空排気が可能でかつ排気速度を周期的に調整可能であり、ガス供給装置は酸化性ガス、不活性ガスのガス供給量を周期的に調整可能であり、Si薄膜蒸着装置はSiの供給量を周期的に調整可能であり、この装置を用いて、請求項1乃至請求項4のようなシリコン酸化膜形成方法を実現することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】シリコン表面のエッチングと酸化の条件を示す図である。

【図2】本発明によるシリコン酸化膜の欠陥除去工程を説明するための図である。

【図3】本発明に係るシリコン酸化膜形成装置の構成例を示す図である。

【図4】実施例1のプロセスシーケンスを説明するための図である。

【図5】X線光電子分光法によるシリコン酸化膜のSi 2p光電子スペクトルを示す図である。

【図6】従来方法によるシリコン酸化膜のサブオキサイドスペクトルの積分強度と本発明の方法で形成したシリ

コン酸化膜のサブオキサイドスペクトルの積分強度との比の測定結果を示す図である。

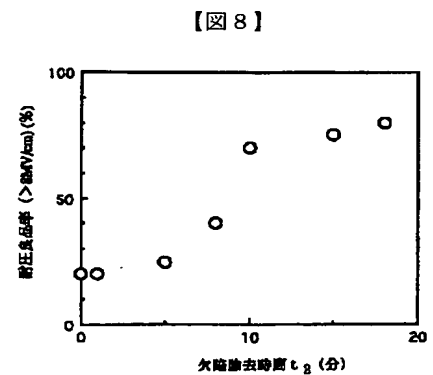
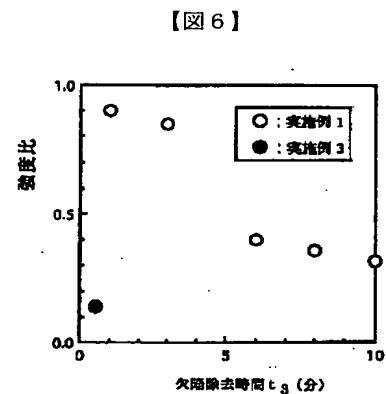
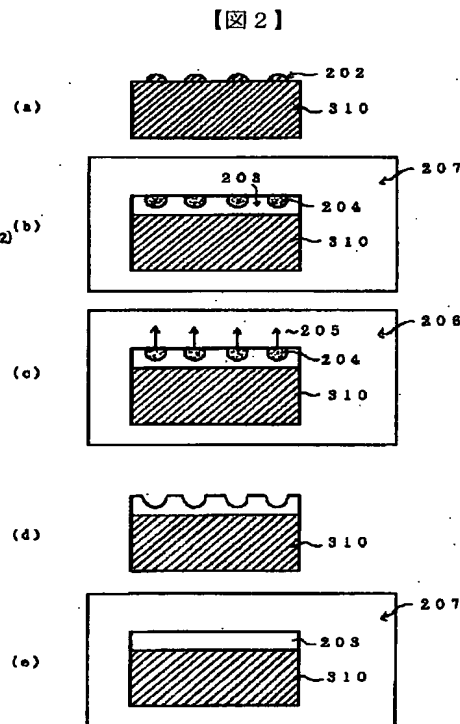
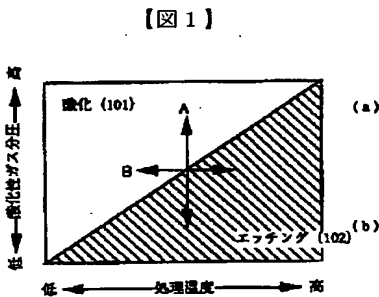
【図7】実施例2のプロセスシーケンスを説明するための図である。

【図8】欠陥除去工程時間に対するシリコン酸化膜の耐圧良品率を示す図である。

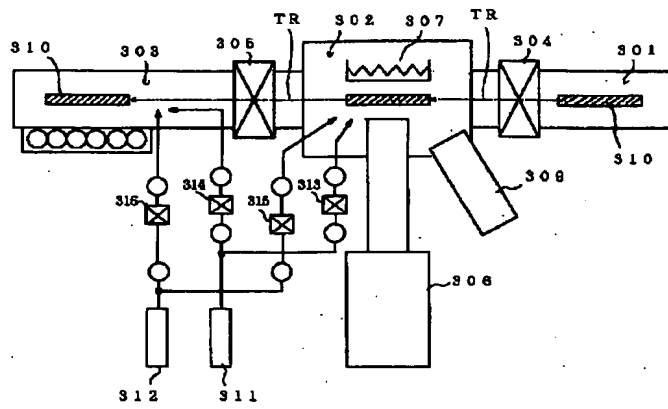
【図9】実施例3のプロセスシーケンスを説明するための図である。

#### 【符号の説明】

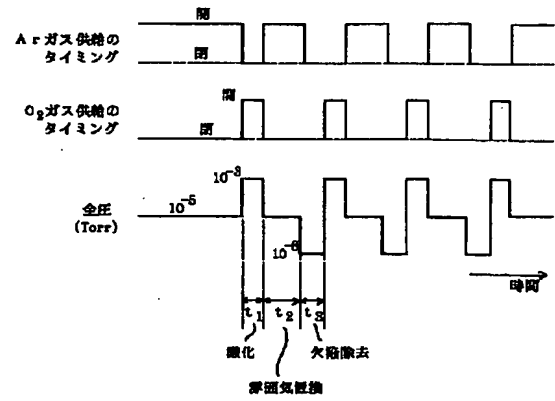
310	シリコン基板
301	試料導入室
302	初期酸化室
303	酸化室
304, 305	ゲートバルブ
306	排気系
307	基板加熱系
309	Si成膜装置
311	不活性ガス供給源
312	酸化性ガス供給源



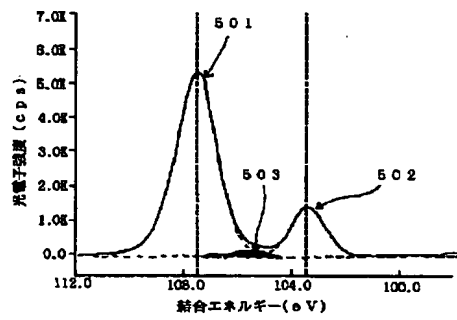
【図3】



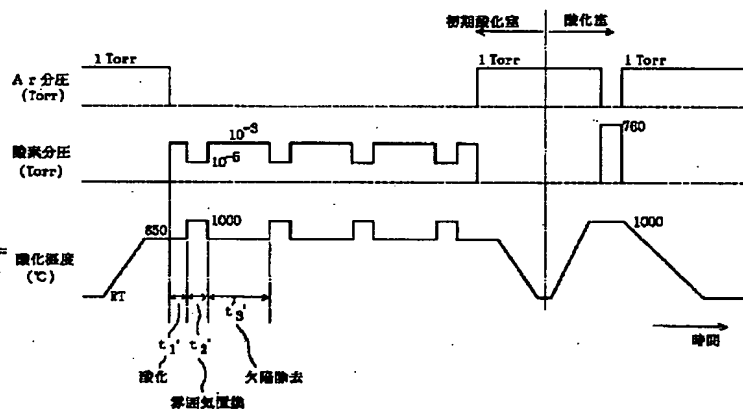
【図4】



【図5】



【図7】



【図9】

